

The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: ☒ ☐

View: [INPADOC](#) | Jump to: ☒ Go to: [Derwent](#)

☒ [Email this to a friend](#)

Title: **JP5152466A2: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE**

Derwent Title: Epoxy! resin compsn. for semiconductor sealing - includes hardener, filler and fluorine-contg. organo:silicon cpd., and has good moisture resistance even after soldering ([Derwent Record](#))

Country: JP Japan

Kind: A

Inventor: SHIOBARA TOSHIO;
TOMIYOSHI KAZUTOSHI;
TARUMI YASURO;
YAMAGUCHI HIROMASA;

Assignee: SHIN ETSU CHEM CO LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1993-06-18 / 1991-11-25

Application Number: JP1991000335610

IPC Code: [H01L 23/29](#); [H01L 23/31](#); [C08K 5/54](#); [C08L 63/00](#);

Priority Number: 1991-11-25 JP1991000335610

Abstract:

PURPOSE: To allow excellent adhesiveness and moisture resistance, especially the moisture resistance after moisture absorbing soldering, by mixing a specified organic silicon compound which contains fluorine to epoxy resin whose major ingredients are epoxy resin, hardening agent and inorganic filler.

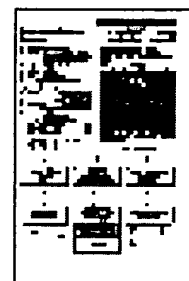
CONSTITUTION: Organic silicon compound which contains fluorine and is expressed by the formula is added to epoxy resin composition which contains epoxy resin, hardening agent and inorganic filler. The X in the formula is a hydrolytic group, the R is a nonsubstitutional or substitutional monovalent hydrocarbon group, (n) is an integer of 1-3 and (m) is zero or one. Since the organic silicon compound which contains fluorine in the formula has a fluorine atom in the molecule, excellent water repellency and small surface energy are allowed. Therefore, when a semiconductor device is being sealed, base material such as silicon chip and lead frame is well wetted and excellent adhesiveness is allowed. Thus, excellent adhesiveness to the frame and silicon chip and wet resistance, especially wet resistance after moisture absorbing soldering, are allowed.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

INPADOC Legal Status: None **Get Now:** [Family Legal Status Report](#)

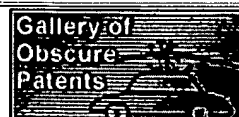
Family: [Show 4 known family members](#)

Other Abstract Info: DERABS C93-230196 DERC93-230196



[View Image](#)

1 page



[Nominate this](#)

[for the Gallery...](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-152466

(43) 公開日 平成5年(1993)6月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 23/29				
23/31				
C 0 8 K 5/54				
C 0 8 L 63/00	N L C	8830-4 J		
		8617-4 M	H 0 1 L 23/30	R
			審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁)	

(21) 出願番号 特願平3-335610

(22) 出願日 平成3年(1991)11月25日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 塩原 利夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 富吉 和俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

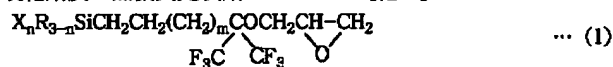
(54) 【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【要約】

*成分とするエポキシ樹脂に、下記一般式(1)

【構成】 エポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤を主*

【化1】



(但し、Xは加水分解性基、Rは非置換又は置換の1価炭化水素基、nは1～3の整数、mは0又は1である。)で示される含フッ素有機ケイ素化合物を配合したことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【効果】 本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物、上述した式(1)の含フッ素有機ケイ素化合物を配合し

たことにより、フレーム、シリコンチップに対する接着性に優れ、耐湿性、特に吸湿半田後の耐湿性が良好で、このため本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置は信頼性に優れたものである。

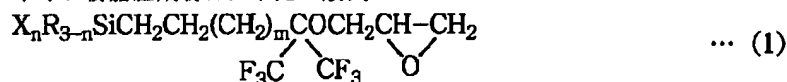
【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤

* (1)

【化1】

を主成分とするエポキシ樹脂組成物に、下記一般式*



(但し、Xは加水分解性基、Rは非置換又は置換の1価炭化水素基、nは1～3の整数、mは0又は1である。)で示される含フッ素有機ケイ素化合物を配合したことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着性、耐湿性に優れた半導体装置を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び該組成物で封止された半導体装置に関する。

【0002】

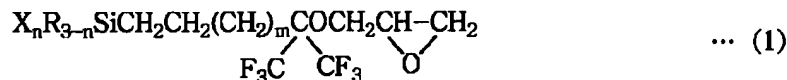
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近の半導体装置は、従来のセラミック、キャン封止型のものと比較した場合、大量生産性に優れ、しかも低価格な製品が得られる樹脂封止方式のものが多くなりつつある。この封止樹脂としては、電気特性、機械物性等に優れたエポキシ樹脂の使用が増大している。

【0003】しかしながら、エポキシ樹脂に代表される樹脂で封止を行った半導体装置は、セラミック、キャン封止型のものと比較して吸湿性を有し、また樹脂とフレームとの界面を通しての水の進入も多いという問題を有する。

【0004】また、封止樹脂中には加水分解性の塩素をはじめとするイオン性不純物が残存しており、これらは水との相互作用により半導体装置のリーク電流を増大させたり、アルミニウム電極の腐食等を引き起こし、信頼性低下の大きな原因となっている。

【0005】そこで、エポキシ樹脂で封止した半導体装置の上述した耐湿性の不足に起因する不良を防止する目的で種々改良が試みられている。例えば封止材料中のイオン性不純物を除去したり、イオン性物質をトラップするような添加剤を添加すること等が提案されているが、これらによってもイオン性物質を完全かつ確実に除去あるいはトラップすることは実質的に不可能であり、所期の目的を達成することができないという不利がある。

【0006】また、封止材料の耐湿性を改良するためにはシランカップリング剤を配合することも知られており、半導体装置封止用エポキシ樹脂組成物用のシランカ※



(但し、Xは加水分解性基、Rは非置換又は置換の1価炭化水素基、nは1～3の整数、mは0又は1であ

※カップリング剤としては、エポキシ系シラン、メルカプト系シラン、アミン系シランあるいは不飽和炭化水素系シラン等が用いられる。

10 【0007】この場合、メルカプト系シランとしては例えば3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが用いられているが、このものは悪臭が強くて実用上問題があり、また、アミン系シランとしては例えばN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランが使用されているが、これを含む組成物は保存安定性が極めて悪いという不利がある。

20 【0008】更に、不飽和炭化水素系シランとしては例えばビニリトリエトキシシラン、3-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランが用いられているが、これらはフェノール硬化性エポキシ樹脂と反応する官能基を有しないため、カップリング剤としての機能を十分に発揮させることは困難である。

【0009】これに対し、エポキシ系シランは、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが使用されているが、上述した問題点はないものの、接着性、耐湿性において十分ではないという問題がある。

30 【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、接着性、耐湿性、特に吸湿半田後の耐湿性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び該組成物の硬化物で封止された半導体装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤を含むエポキシ樹脂組成物に対し、下記一般式(1)で示される含フッ素有機ケイ素化合物を添加した場合、このエポキシ樹脂組成物はDIP型、QFP型、SOJ型、SOP型、PLCC型のいずれの型の半導体装置の封止にも有効で、封止された半導体装置は接着性、耐湿性、特に吸湿後の半田工程の耐湿性に著しく優れていることを見出した。

【0012】

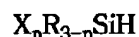
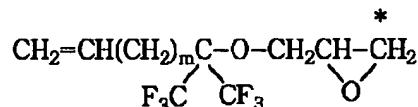
【化2】

る。)

50 【0013】即ち、上記一般式(1)で示される含フッ

3

素有機ケイ素化合物は、分子内にフッ素原子を有するため、撥水性に優れると共に、表面エネルギーが少なく、従って半導体装置を封止する際、シリコンチップ、リードフレームといった基材をよく濡らすため、接着性に優れるといった特徴を有し、このため半導体封止用エポキシ樹脂組成物に添加使用した場合、その硬化物は耐湿性に優れた封止特性を与えることを知見し、本発明をなすに至った。



(但し、Xは加水分解性基、Rは非置換又は置換の1価炭化水素基、nは1～3の整数、mは0又は1である。)

【0016】従って、本発明はエポキシ樹脂、硬化剤及び無機質充填剤を主成分とするエポキシ樹脂に、上記一般式(1)で示される含フッ素有機ケイ素化合物を配合したことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び該組成物の硬化物により封止された半導体装置を提供する。

【0017】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂であり、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アリルフェノールノボラック型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、トリフェノールアルカン型エポキシ樹脂及びその重合体、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂、グリシジレステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂などが挙げられ、その1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【0018】一方、硬化剤としてはエポキシ樹脂に応じたものが使用され、例えばアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール官能性硬化剤を用いることができる。中でもフェノール官能性硬化剤を用いることが組成物の成形性、耐湿性といった面でより望ましい。フェノール官能性硬化剤としては、例えばフェノールノボラック樹脂、レゾール型フェノール樹脂、トリフェノールアルカン型樹脂、ナフトール型樹脂、ピフェニル型フェノール樹脂、フェノールアララルキル樹脂などが挙げられ、その1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0019】ここで、硬化剤の配合量はエポキシ樹脂を硬化させ得る量であり、特に制限されないが、フェノール

4

*【0014】ここで、上記式(1)の化合物は新規物質であり、下記式(2)の含フッ素不飽和グリシジルエーテルと、下記式(3)のヒドロシランとを遷移金属もしくはその塩又はその錯体を触媒として付加反応させることにより得ることができる(特願平3-214671号)。

【0015】

【化3】

... (2)

... (3)

ル官能性硬化剤を使用する場合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と硬化剤中のフェノール性水酸基とのモル比を0.5～1.5の範囲にすることが好適である。

【0020】更に、本発明には、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進させるために硬化促進剤を配合することが好ましい。硬化促進剤としてはイミダゾール化合物、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン(DBU)等のシクロアミジン誘導体、トリフェニルホスフィン等のホスフィン誘導体、三級アミン類等の1種又は2種以上が用いられる。なお、硬化促進剤の使用量は特に制限されないが、通常エポキシ樹脂と硬化剤の合計量に対し0.01～5重量部、望ましくは0.2～3重量部である。

【0021】また、無機質充填剤としては、半導体封止用エポキシ樹脂に通常用いられているものを使用できるが、中でも石英粉末が代表的である。この石英粉末としては結晶系シリカ、溶融シリカ等が使用でき、その形状は破砕品、球状品、1μm以下の微粉等のいずれでもよいが、半導体素子に与える局所応力を防止するために75μm以上の粗粒を石英粉末全体の0.3重量%以下にしたものが好ましい。

【0022】なお、必要によってはシリカ系以外の充填剤も使用することができ、例えば、タルク、マイカ、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、アルミナ、亜鉛華、バライタ、ガラスバルーン、ガラス繊維、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、アスベスト、酸化チタン、酸化鉄、窒化ケイ素等を用いることができる。

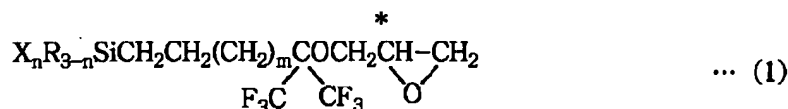
【0023】上記の無機質充填剤はシランカップリング剤などで表面処理したものを使用することができる。

【0024】無機質充填剤の配合量も適宜選定されるが、通常、上記エポキシ樹脂と硬化剤との合計量100重量部に対して50～800重量部、望ましくは100～650重量部である。配合量が少なすぎると内部応力を十分に低下させることができない場合が生じ、多すぎると組成物の流動性が低下して成形困難になる場合がある。

【0025】本発明の組成物には、上記成分に加え、下記一般式(1)で示される含フッ素有機ケイ素化合物を配合する。

*【0026】

【化4】



(但し、Xは加水分解性基、Rは非置換又は置換の1価炭化水素基、nは1～3の整数、mは0又は1である。)

【0027】ここで、加水分解性基Xは、好適にはOR¹、NR²R³から選ばれるものである。なお、R¹としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数3～15のフロオロアルキル基、アセチル基、プロピオニル基等のアシル基、イソプロペニル基等の炭素数2～5のアルケニル基などを挙げることができ、R²、R³としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基等の炭素数1～10のアルキル基を挙げることができる。これらは同一でも異なってもよい。

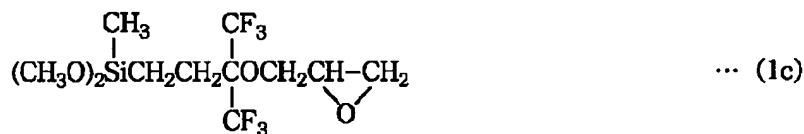
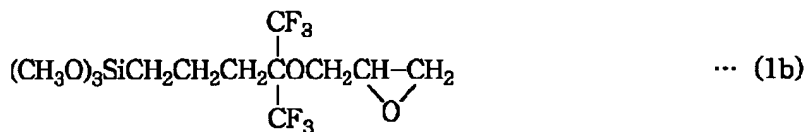
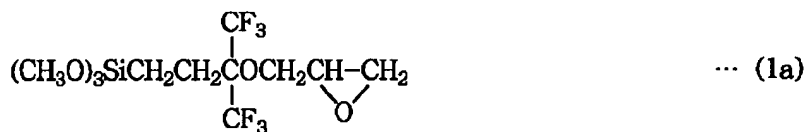
【0028】また、非置換又は置換の1価炭化水素基R※

※としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～10のアルキル基、ビニル基、アリル基等の炭素数2～10のアルケニル基、フェニル基、トルイル基等の炭素数6～10のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等の炭素数7～15のアラルキル基、トリフロロプロピル基等の炭素数3～15のフルオロアルキル基などを挙げることができる。

【0029】これらのうちでは、Xがメトキシ基、エトキシ基、イソプロペノキシ基等の低級アルコキシ基、Rがメチル基等の低級アルキル基であるものが好ましく、具体的には、下記式(1a)、(1b)、(1c)で示される含フッ素有機ケイ素化合物が好ましい。

【0030】

【化5】

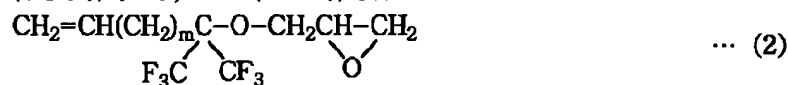


【0031】なお、式(1)の化合物は新規物質であり、上述したように下記式(2)の含フッ素不飽和グリシジルエーテルと下記式(3)のヒドロシランとをPt、Rh、Pd等の遷移金属又はその錯体を触媒、とりわけRh(CH₂COCHCOCH₂)₃、Rh(PPH₃)₃Cl、Rh(PPH₃)₃Br、Rh(PPH₃)₂★

★(CO)Cl、Rh₂(OAc)₄等のロジウム錯体を使用して付加反応させることにより合成することができる。

【0032】

【化6】



(但し、mは0又は1であり、X、R及びnは上記と同様の意味を示す。)

【0033】ここで、上記式(2)の含フッ素不飽和グリシジルエーテルも新規物質であり、下記式Bに示すよ

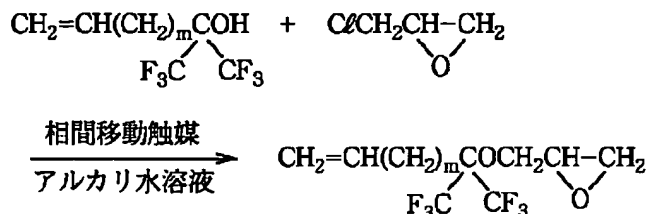
うに、塩基性水相と有機相との二相系にて第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩を相間移動触媒として用い、対応するアルコールとエピクロルヒドリンとの*

*反応により製造することができる。

【0034】

【化7】

B



【0035】上記含フッ素有機ケイ素化合物の添加方法は特に制限されず、例えばインテグラルブレンド、上記無機質充填剤の表面に付着させたものを配合するなどの方法を採用することができる。

【0036】また、この含フッ素有機ケイ素化合物の配合量も種々選定し得るが、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に対し0.05~10重量部、特に0.5~3重量部となるように配合するのが好ましい。配合量が0.05重量部未満では耐湿性の向上効果があまりみられず、一方10重量部を超えると硬化物のガラス転移温度が低くなり、また硬化物表面への滲出が見られるようになる場合がある。

【0037】なお、本発明の組成物には、上記含フッ素有機ケイ素化合物をカップリング剤として添加することに加え、他のカップリング剤、例えばアグリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを必要により併用することもできる。

【0038】なおまた、本発明では、エポキシ樹脂組成物の応力を低下させる目的でシリコン系ポリマーや熱可塑性ポリマーを配合することが好ましく、これらのポリマーの添加により、熱衝撃テストにおけるパッケージクラックの発生を著しく低下させることができる。

【0039】シリコン系ポリマーとしては、例えばエポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドロキシル基、ビニル基等を有するシリコンオイル、シリコンレジン又はシリコンゴム、更にはこれらシリコンポリマーとフェノールノボラック樹脂、エポキシ化フェノールノボラック樹脂等の有機重合体との共重合体を用いることができる。またシリコンゴムやゲルの微粉末も使用可能である。

【0040】熱可塑性ポリマーとしては、MBS樹脂、ブチラル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂などが代表的なものである。

【0041】これらシリコン系ポリマーや熱可塑性ポリマーの配合量は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に対し1~50重量部とすることが好ましい。

【0042】本発明の組成物には、更に必要により各種の添加剤を添加することができる。例えばワックス類、ステアリン酸などの脂肪酸及びその金属塩等の離型剤、

カーボンブラック等の顔料、難燃化剤、その他の添加剤の1種又は2種以上を配合することができる。

【0043】本発明のエポキシ樹脂組成物は、その製造に際し上述した成分の所定量を均一に攪拌、混合し、予め70~95℃に加熱してあるニーダー、ロール、エクストルーダーなどにより混練、冷却し、粉碎するなどの方法で得ることができる。ここで、成分の配合順序に特に制限はない。

20 【0044】本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物はDIP型、フラットバック型、PLCC型、SO型等の半導体装置の封止用に有効に使用でき、この場合、成形は従来より採用されている成形法、例えばトランスファ成形、インジェクション成形、注型法などを採用して行うことができる。なお、エポキシ樹脂組成物の成形温度は150~180℃、ポストキュアは150~180℃で2~16時間行うことが望ましい。

【0045】

30 【発明の効果】以上説明したように、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、上述した式(1)の含フッ素有機ケイ素化合物を配合したことにより、フレーム、シリコンチップに対する接着性に優れ、耐湿性、特に吸湿半田後の耐湿性が良好で、このため本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置は信頼性に優れたものである。

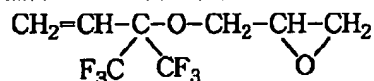
【0046】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも重量部である。

【0047】ここで、実施例、比較例を示す前に参考例として式(1)の化合物の製造例を示す。

40 【0048】〔参考例1〕冷却管、滴下ロート、温度計及び攪拌器(マグネティックスタラー)を備えた500mlの三口フラスコに、1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-3-ブテン-2-オール108.5g(0.55mol)、クロロメチルオキシラン254.4g(2.75mol)及び硫酸水素テトラブチルアンモニウム18.7g(0.055mol)を仕込み、50 攪拌しながら、70℃に加熱した。次いで、14重量%

水酸化ナトリウム水溶液146.7g (0.55モル)を約1.5時間かけて滴下し、その後更に30分攪拌を続けた。反応液を室温まで放冷した後、有機相と水相を分離し、2回水洗した後、無水硫酸ナトリウム30.0gを加えて脱水した。過剰のクロロメチルオキシランを留去した後、減圧蒸留によって下記式(2a)の含フッ*



... (2a)

【0050】次に、上記式(2a)の化合物25.0g (0.10モル)、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ 14.7g (6.0×10^{-5} モル)及びRh $(\text{CH}_2\text{COCHCOCH}_2)_3$ 0.024g (6.0×10^{-5} モル)をステンレス製100mlの耐圧シリンダーに仕込み、135℃で10時間加熱した。更にこれに $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ 7.3g (0.06モル)及びRh $(\text{CH}_2\text{COCHCOCH}_2)_3$

*素アリルグリシジルエーテル89.4gを得た。このものは沸点81~82℃/65 Torrで、収率は65.0%であった。

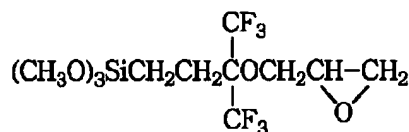
【0049】

【化8】

10% OCH_2) 0.024g (6.0×10^{-5} モル)を追加し、更に135℃で10時間加熱した。反応混合物を蒸留し、22.0gの生成物を得た。下記の分析結果により、下記式(1a)の化合物であることが確認された(収率59%)。

【0051】

【化9】



... (1a)

【0052】

【化10】

分析結果

^{19}F -NMR (CF_3COOH 基準): 4.9ppm (s)

^1H -NMR (TMS基準): 0.64~0.93ppm (m, 2H, $\equiv \text{Si}-\text{CH}_2-$)

1.93~2.17ppm (m, 2H, $-\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$)

2.53~2.86ppm (m, 2H, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$)

3.06~3.17ppm (m, 1H, $-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$)

3.55ppm (s, 9H, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-$)

3.61~3.79ppm (m, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$)

IR (cm^{-1}): 3060 (w), 2955 (s), 2850 (s), 1458 (m), 1280 (s), 1210 (a),

1085 (s), 827 (s),

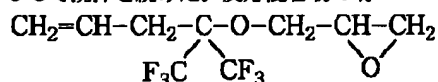
元素分析値 (%):

	C	H	F	Si
計算値	35.48	4.87	30.61	7.54
実測値	35.02	4.81	31.15	7.99

【0053】〔参考例2〕温度計、マグネティックスタ 50 ラー、冷却器、滴下ロートを備えた300mlの四口フ

11

ラスコに、1, 1, 1-トリフッロ-2-トリフッロメ
チル-4-ペンテン-2-オール43.3g (0.20
8モル)、エピクロルヒドリン96.2g (1.04モ
ル) 及び硫酸水素テトラブチルアンモニウム7.1g
(0.021モル) を仕込んだ。混合物を加熱して85
℃にし、滴下ロートより15%水酸化ナトリウム水溶液
55.5g (0.208モル) を30分かけて滴下し、
更に30分間、85℃で攪拌を続けた。反応混合物の有*



12

*機層(下層)を分離し、水洗を2回行った後、Na₂S
O₄で脱水して濾過した。この混合物を蒸留すること
により、沸点88~90℃/47mmHgの生成物38.
7gを得た。生成物は下記式(2b)に示す含フッ素不
飽和グリシジルエーテルであることが確認された(収率
70%)。

【0054】

【化11】

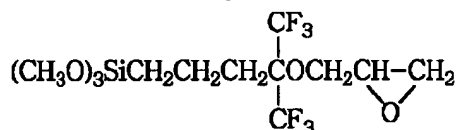
... (2b)

【0055】次に、滴下ロート、還流冷却器、温度計及
びマグネティックスターを備えた200mlの三口フ
ラスコに上記式(2b)の化合物26.4g (0.10
モル) 及びRh(CH₂COCHCOCH₂)₃ 0.01
1g (2.8×10⁻⁶モル) を仕込んだ。温度を80℃
に上げ、(CH₃O)₃SiH17.1g (0.14モル※

※ル) を2時間かけて滴下後、更に15時間、80℃で攪
拌した。反応混合物を蒸留して、生成物25.5gを得
た。下記の分析結果により、下記式(1b)の化合物で
あることが確認された(収率66%)。

【0056】

【化12】



... (1b)

【0057】

【化13】

分析結果

¹⁹F-NMR (CF₃COOH基準): 4.7ppm (s)

¹H-NMR (TMS基準): 0.54~0.78ppm (m, 2H, ≡ Si-CH₂-)

1.47~2.11ppm (m, 4H, -CH₂-CH₂-C₃)

2.51~2.84ppm (m, 2H, -CH-CH₂)

3.04~3.15ppm (m, 1H, -CH-CH₂)

3.55ppm (s, 9H, (CH₃O)₃Si-)

3.75~3.81ppm (m, 2H, -O-CH₂-CH<)

IR (cm⁻¹): 3060 (w), 2955 (s), 2850 (s), 1464 (m), 1274 (s), 1210 (a),

1090 (s), 818 (s),

元素分析値 (%):

	C	H	F	Si
計算値	37.30	5.22	29.50	7.27
実測値	36.98	5.10	28.85	7.51

【0058】〔実施例1～10、比較例1、2〕表1に示す成分を熱二本ロールにて均一に熔融混合し、冷却、粉碎して半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。

【0059】これらの組成物につき、次の(イ)～(チ)の諸試験を行った。結果を表1及び表2に併記する。

(イ) スパイラルフロー値

EMMI規格に準じた金型を使用して、180℃、70kg/cm²の条件で測定した。

(ロ) 機械的強度(曲げ強度及び曲げ弾性率)

JIS-K6911に準じて180℃、70kg/cm²、成形時間2分の条件で10×4×100mmの抗折棒を成形し、180℃で4時間ポストキュアしたもののについて測定した。

(ハ) 膨張係数、ガラス転移温度

直径4mm×15mmの試験片を用いて、ディラトメーターにより毎分5℃の速さで昇温した時の値を測定した。

(ニ) 接着性(I)

図1に示すパッケージを成形条件175℃×2分で成形し、180℃で4時間ポストキュアした後、フレーム(材質:42アロイ、厚さ:0.25mm)の引張り力を測定した。なお、図1において、1はフレーム、2は封止樹脂である。また、寸法はmmである。

(ホ) 耐湿性(I)

9.0×4.5×0.5mmの大きさのシリコンチップを20PINのPLCCフレームに接着し、これにエポキシ樹脂組成物を成形条件180℃×2分で成形し、180℃で4時間ポストキュアした。これを85℃/85%RHの雰囲気中に48時間放置した後、温度260℃の半田浴に浸漬し、次いで130℃/85%RHの雰

囲気中に放置し、100時間後のアルミニウム腐食発生率を測定した。なお、アルミニウムのパターン巾は5μmである。

(ヘ) 耐湿性(II)

8.0×10.0×0.5mmの大きさのシリコンチップを10×14×2.3mmの大きさのフラットパッケージに接着し、これにエポキシ樹脂組成物を成形条件180℃×2分で成形し、180℃で4時間ポストキュアした。これを85℃/85%RHの雰囲気中に72時間放置した後、温度260℃の半田浴に浸漬し、次いで121℃/100%RHの雰囲気中に放置し、100時間後のアルミニウム腐食発生率を測定した。なお、アルミニウムのパターン巾は5μmである。

(ト) 接着性(II)

9.0×4.5×0.5mmの大きさのシリコンチップを14PIN-ICフレーム(42アロイ)に接着し、これにエポキシ樹脂組成物を成形条件180℃×2分で成形し、180℃で4時間ポストキュアした後、121℃/100%RHの雰囲気中に24時間放置し、次いで215℃/30秒半田浸漬を行った。これについて、超音波探傷装置(日立AT5000)でチップと封止材界面の接着性を調べ、下記の基準で評価した。

○:極めて良好

×:不良

(チ) 吸湿量

直径50mm×3mmの円板を180℃×2分で成形し、180℃で4時間ポストキュアした後、85℃/85%RHの雰囲気中に24時間放置した時の吸湿量を測定した。

【0060】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
成 分 (部)	エポキシ樹脂(I) (1)	58.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
	エポキシ樹脂(II) (2)	—	—	—	—	—	—
	Br化エポキシ樹脂 (3)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	フェノールノボ ラ ッ ク 樹 脂 (4)	34.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
	ブロック共重合体 (5)	—	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
	Sb ₂ O ₃	8	8	8	8	8	8
	カーボンブラック	1	1	1	1	1	1
	カルナバックス	1	1	1	1	1	1
	トリフェニルホスフィン	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	石 英 粉 末 I (6)	550	550	550	550	550	550
測 定 値	石 英 粉 末 II (7)	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤 I (8)	1.5	0.5	1.5	2.5	—	—
	カップリング剤 II (9)	—	—	—	—	1.5	2.5
	カップリング剤 III (10)	—	—	—	—	—	—
	スパイラルフロー (inch)	38	32	34	36	34	35
	曲 げ 強 度 (kg/mm ²)	14.2	14.0	14.3	14.6	14.3	14.2
	曲 げ 弾 性 率 (kg/mm ²)	1900	1600	1600	1610	1600	1620
	膨 張 係 数 (10 ⁻⁵ /°C)	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ガラス転移温度 (°C)	165	164	163	165	166	164
	接 着 性 (I)	2.0	2.2	2.4	2.9	2.4	3.0
値	耐 湿 性 (I)	0	0	0	0	0	0
	耐 湿 性 (II)	0	0	0	0	0	0
	接 着 性 (II)	○	○	○	○	○	○
	吸 湿 量 (%)	0.25	0.25	0.24	0.23	0.24	0.23

[0061]

【表2】

17		(10)				18	
		実 施 例				比 較 例	
		7	8	9	10	1	2
成 分 (部)	エポキシ樹脂(I) (1)	37.0	37.0	—	37.0	37.0	—
	エポキシ樹脂(II) (2)	—	—	38.2	—	—	38.2
	Br化エポキシ樹脂 (3)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	フェノールノボ ラ ッ ク 樹 脂 (4)	31.0	31.0	29.8	31.0	31.0	29.8
	ブロック共重合体 (5)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
	Sb ₂ O ₃	8	8	8	8	8	8
	カーボンブラック	1	1	1	1	1	1
	カルナバワックス	1	1	1	1	1	1
	トリフェニルホスフィン	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	石英粉末 I (6)	—	—	550	550	550	550
測 定 値	石英粉末 II (7)	553	553	—	—	—	—
	カップリング剤 I (8)	1.5	—	1.5	1.0	—	—
	カップリング剤 II (9)	—	1.5	—	—	—	—
	カップリング剤 III (10)	—	—	—	0.5	1.5	1.5
	スパイラルフロー (inch)	36	35	35	34	32	33
	曲 げ 強 度 (kg/mm ²)	14.5	14.8	15.0	14.8	14.2	14.3
	曲 げ 弾 性 率 (kg/mm ²)	1600	1590	1630	1600	1620	1630
	膨 張 係 数 (10 ⁻³ /°C)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ガラス転移温度 (°C)	165	165	166	163	164	165
	接 着 性 (I)	3.0	3.0	2.8	2.4	0.9	0.8
値	耐 湿 性 (I)	0	0	0	0	15	10
	耐 湿 性 (II)	0	0	0	0	30	15
	接 着 性 (II)	○	○	○	○	×	×
	吸 湿 量 (%)	0.23	0.23	0.17	0.26	0.27	0.19

(1) エポキシ樹脂 (I)

EOCN1020-70 (日本化薬製)

エポキシ当量 196

(2) エポキシ樹脂 (II)

EOCN7000 (日本化薬製)

エポキシ当量 215

(3) Br化エポキシ樹脂

BREN-S (日本化薬製)

エポキシ当量 280

(4) フェノールノボラック樹脂

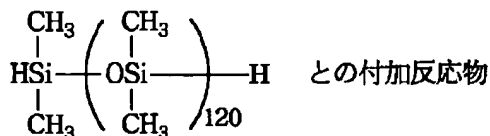
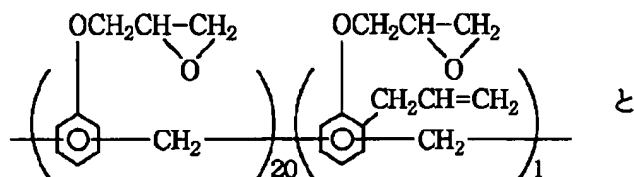
19
KH3488 (大日本インキ社製)

20
フェノール当量 110

[0062]

[化14]

(5) ブロック共重合体



[エポキシ当量305, オルガノポリシロキサン分34重量%]

(但し、式中の添数字は平均値を示す。)

(6) 石英粉末 (I)

平均粒径30 μm 、粒径75 μm 以上の含有率0.1重量%以下の球状シリカ500重量部と平均粒径1 μm 、比表面積6 m^2/g の球状シリカ50重量部との混合物

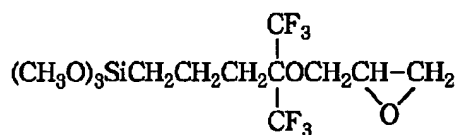
(7) 石英粉末 (II)

上記石英粉末 (I) をカップリング剤 (I) 3重量部で表面処理した石英粉末

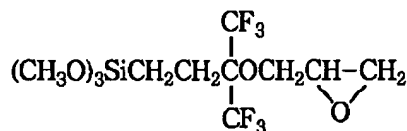
[0063]

[化15]

(8) カップリング剤 (I)



(9) カップリング剤 (II)



(10) シランカップリング剤 (III)

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランKBM403E (信越化学社製)

【0064】表1及び表2の結果より、式(1)の含フッ素有機ケイ素化合物を配合したエポキシ樹脂組成物は、接着性、耐湿性に優れた硬化物を与えることがわかる。

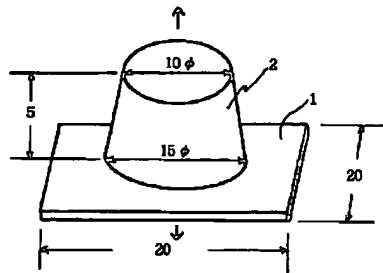
【図面の簡単な説明】

【図1】接着性試験 (I) において、フレームと封止樹脂との引張り力測定方法を説明する斜視図である。

【符号の説明】

- 30 1 フレーム
2 封止樹脂

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 梅見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 山口 博正

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内